

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 17 / 260399

REMISE DES PIÈCES DATE 28 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213453 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 28 OCT. 2002 PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02136/MCDR		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Marie-Claude DUTRUC-ROSSET RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PERLES D'UN COMPOSÉ PHENOLIQUE ET LEUR PROCÉDE D'OBTENTION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse		26, quai Alphonse Le Gallo	
Rue			
Code postal et ville		92512	BOULOGNE - BILLANCOURT
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 28 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213453 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02136/MCDR	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		DUTRUC-ROSSET	
Prénom		Marie-Claude	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/2/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie -Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 11	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Marie-Claude DUTRUC-ROSSET		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'Informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PERLES D'UN COMPOSÉ PHÉNOLIQUE ET LEUR PROCÉDE D'OBTENTION.

La présente invention a pour objet une nouvelle présentation d'un composé
5 phénolique sous forme solide. L'invention vise plus particulièrement les perles
d'hydroquinone. L'invention se rapporte aussi à la préparation desdites perles.

L'hydroquinone est un produit largement utilisé dans de nombreux
domaines d'application en tant qu'inhibiteur de polymérisation ou anti-oxydant
10 dans les élastomères. Un autre domaine d'application est la photographie. Il
s'ensuit que c'est un produit de grande consommation.

L'hydroquinone est actuellement disponible sur le marché sous la forme
d'une poudre cristallisée sous forme d'aiguilles. Les inconvénients qui en
résultent sont la présence de fines qui entraînent des problèmes de poussilage
15 lors du stockage et de la manipulation de ladite poudre.

Or les poussières d'hydroquinone ne sont pas sans danger par rapport à
l'environnement en raison de risques d'explosion et eu égard à l'Homme car cette
substance est irritante pour les yeux, les voies respiratoires et peut également
provoquer des irritations de la peau lorsqu'elle est mise à son contact.

20 On a proposé selon JP-A-2002-302716, une technique de granulation de
l'hydroquinone qui consiste à faire passer la poudre entre deux rouleaux
permettant d'obtenir des tablettes puis de concasser ces tablettes de façon à
obtenir des granulés.

L'inconvénient de ce procédé est que des poussières peuvent subsister
25 dans le produit granulé, soit en raison du passage en franchise de cristaux au
niveau des rouleaux de la compacteuse, soit par l'attrition des tablettes dans le
concasseur. De plus, les granulés sont compacts et leur vitesse de dissolution est
très faible par rapport à la poudre initiale.

L'objectif de la présente invention est de fournir une nouvelle présentation
30 d'un composé phénolique notamment de l'hydroquinone permettant de pallier les
inconvénients précités.

Plus précisément, la présente invention a pour objet des perles d'un
composé phénolique et plus particulièrement des perles d'hydroquinone.

35 Lesdites perles ont pour caractéristique d'être poreuses mais néanmoins
résistantes à l'attrition.

Dans l'exposé de la présente invention, on entend par "perles", des
particules solides à forte sphéricité.

L'invention vise également le procédé de préparation desdites perles dont la caractéristique est de préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.

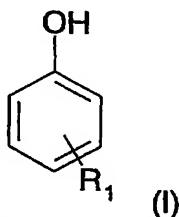
Par "solution concentrée", on entend une solution ayant une concentration proche de la saturation, de préférence de 80 à 95 % en poids de la limite de solubilité, à la température du dispositif de fractionnement.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à préparer à chaud une solution concentrée d'un composé phénolique, puis à faire passer la solution dans une buse de façon à former des gouttelettes, à solidifier ces dernières en les laissant tomber dans une tour à contre-courant d'un gaz froid, puis à récupérer les perles obtenues et à les sécher.

Le procédé de l'invention est parfaitement bien adapté à la préparation de perles d'hydroquinone mais il convient également pour tout composé phénolique présentant les caractéristiques suivantes :

- une solubilité à chaud importante par exemple, pour une température de référence de 90°C, une solubilité dans l'eau d'au moins 500 g/l, de préférence au moins 1000 g/l ; la borne supérieure ne présentant pas de caractère critique mais elle est généralement inférieure à 15000 g/l,
- une différence de solubilité importante à chaud et à froid. c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant de préférence au moins double entre ces deux températures de fonctionnement, de préférence au moins 3 à 5 fois.

Comme exemples de composés phénoliques auxquels peut s'appliquer le procédé de l'invention, on peut mentionner ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans ladite formule (I), R_1 représente un groupe hydroxyle, un groupe amino, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Cette liste de substituants R_1 est donné à titre illustratif et sans caractère limitatif dans la mesure où le composé mis en œuvre présente les caractéristiques physico-chimiques définies ci-dessus.

Comme exemples spécifiques de composés de formule (I), on peut citer tout particulièrement l'hydroquinone, la pyrocatechine, la résorcine, le m-aminophénol.

L'invention s'applique préférentiellement à l'hydroquinone.

Le procédé de l'invention possède des caractéristiques qui lui sont propres et qui permettent ainsi d'obtenir le composé phénolique sous forme de perles.

10 Les perles obtenues selon l'invention présentent des caractéristiques physico-chimiques précisées ci-après.

Les définitions et les méthodes de détermination des caractéristiques données ci-après, sont précisées dans les exemples.

15 Les perles du composé phénolique sont sous la forme de billes de couleur blanche. Ces particules, essentiellement sous forme sphérique, ont un diamètre qui peut être choisi, grâce au procédé de l'invention, dans une large gamme. Ainsi, la taille des particules peut s'échelonner entre 100 μm et 3000 μm mais se situe, de préférence, entre 500 μm et 1500 μm . Précisons que la détermination des tailles se fait par passage sur des tamis métalliques.

20 Généralement, la taille des particules exprimée par le diamètre médian (d_{50}) est compris entre 300 μm et 2 000 μm , de préférence entre 500 μm et 1500 μm . On définit le diamètre médian comme étant tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre médian.

25 La figure 1 représente une photographie prise au microscope optique qui illustre la morphologie de type perle de l'hydroquinone obtenue selon l'invention. On observe une répartition granulométrique uniforme sur le produit obtenu.

30 Les perles d'hydroquinone ont une densité qui peut être plus ou moins élevée. La densité apparente (non tassée) des perles est de préférence, d'au moins 0,3 et se situe encore plus préférentiellement entre 0,4 et 0,5. Il y a lieu de noter que les perles de l'invention présentent une densité moins élevée que celle de la poudre cristallisée. Toutefois, elles sont beaucoup moins compressibles car leur taux de compressibilité qui varie entre 5 et 10 % est de 3 à 4 fois inférieur à celui de la poudre cristallisée.

35 Conformément au procédé de l'invention, on obtient des perles d'un composé phénolique de l'invention qui sont exemptes de poussières et qui ont une forme physique qui leur confère une bonne résistance à l'attrition lors des opérations de transport et de stockage.

La résistance à l'attrition est déterminée par un test réalisé à l'aide d'un tamiseur à courant d'air (type Alpine 200LS-N) équipé d'un tamis ayant une maille de 100 μm . La résistance à l'attrition est exprimée par le rapport entre la masse de perles restant sur le tamis et la masse initiale de perles.

5 Les perles obtenues présentent une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 %, de préférence supérieure à 95 % et encore plus préférentiellement supérieur à 98 %.

10 L'invention réside donc en des perles d'un composé phénolique, de préférence d'hydroquinone qui, bien qu'ayant une forme physique leur permettant de résister à l'attrition, conservent une porosité interne importante et, de ce fait, une vitesse de dissolution rapide, lors de leur utilisation.

Il est à noter que les perles présentent une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75 cm^3/g .

15 Ainsi, on mentionne à titre illustratif, que la vitesse de solubilisation à 20°C, pour une concentration de 5 % en poids d'hydroquinone dans le méthacrylate de méthyle est presque divisée par deux dans le cas des perles par rapport à une poudre. Que l'hydroquinone soit sous forme de poudre ou sous forme de perles selon l'invention, sa vitesse de solubilisation à raison de 2 % dans l'acide acrylique est identique.

20 La structure originale des produits de l'invention est obtenue grâce à un procédé de fabrication parfaitement adapté.

25 Le procédé de l'invention de préparation de perles d'un composé phénolique consiste à préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées et séchées.

30 Le procédé de l'invention convient tout à fait bien à la préparation de perles d'hydroquinone. Ledit procédé relève de la technique de prilling mais contrairement à ce qui est habituellement mis en œuvre, il ne consiste pas à faire fondre l'hydroquinone et à la fragmenter ensuite par passage dans une buse.

35 En effet, la difficulté à laquelle était confronté l'Homme du Métier était que l'hydroquinone fond à haute température de 172°C et par ailleurs, l'hydroquinone a une tension de vapeur très élevée (supérieure à 25 mbar à cette température) ce qui entraîne à la sortie de buse, une vaporisation phénoménale entraînant des problèmes de poussières et d'assainissement, rédhibitoires d'un point de vue industrielle.

La demanderesse a trouvé qu'il était possible de préparer des perles d'un composé phénolique selon la technique de prilling en partant d'une solution aqueuse d'un composé phénolique.

5 Conformément au procédé de l'invention, on parvient à obtenir des perles d'un composé phénolique du fait que la solubilité dudit composé, notamment de l'hydroquinone décroît d'une manière importante dès que l'on abaisse la température.

10 Plus précisément, dans la zone de température définie, le composé phénolique est soluble puis recristallise dès que l'on baisse la température de sa solution aqueuse.

Il importe dans une première étape de préparer une solution aqueuse d'un composé phénolique à une concentration telle qu'elle soit la plus proche de la saturation, à la température considérée.

15 La température de la solution est choisie suffisamment élevée afin d'obtenir une solubilité au moins égale à 500 g/l, et de préférence 1000 g/l.

Elle est avantageusement choisie entre 80°C et 98°C, de préférence, entre 85°C et 95°C.

Dans cette gamme de températures, on précise à titre indicatif, que la solubilité de l'hydroquinone dans l'eau varie entre 0,9 et 1,7 kg par kg d'eau.

20 Dans une étape suivante, on transforme la solution d'un composé phénolique, en gouttelettes. Cette opération peut être réalisée au moyen de tout dispositif de fragmentation, par exemple, une turbine, une buse de pulvérisation, une buse plate à orifice(s) circulaire(s).

25 Un mode de réalisation préférentielle de l'invention consiste à former les gouttelettes par passage de la solution au travers d'un orifice et tout particulièrement par passage au travers d'une buse.

L'opération suivante est d'assurer la solidification des gouttelettes en perles, par contact avec un gaz froid dont la température est choisie entre -30°C et 30°C, de préférence, entre -10°C et 10°C.

30 Le gaz froid est un gaz quelconque dans la mesure où il est inerte vis-à-vis du composé phénolique, de préférence l'hydroquinone. On choisit de préférence, l'azote ou l'air appauvri en oxygène (par exemple à 10 %).

D'une manière préférentielle, on envoie le courant gazeux froid, à contre-courant du flux de matière.

35 Le temps de séjour qui est la durée entre la formation de la gouttelette à la sortie de la buse et son arrivée dans le système de récupération se situe avantageusement, entre 1 et 10 secondes et plus préférentiellement entre 3 et 5 secondes.

Une façon d'obtenir le temps de séjour désiré, est de laisser tomber les gouttelettes dans une tour à contre-courant d'un gaz froid tel que précité.

En fin de réaction, on récupère les perles par tout moyen connu, par exemple, par gravité dans un bac de récupération ou selon la technique de lit fluide.

Les perles obtenues se présentent sous la forme solide manipulable mais elles comprennent également de l'eau.

Généralement, les perles de composé phénolique comprennent :

- de 10 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 90 % en poids de composé phénolique.

Dans le cas de l'hydroquinone, les perles comprennent préférentiellement :

- de 25 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 75 % en poids d'hydroquinone.

Conformément au procédé de l'invention, on peut procéder dans une étape suivante au séchage des perles obtenues suite à l'opération de prilling.

A cet effet, on soumet les perles à un courant gazeux, de préférence un courant d'air dont la température est comprise entre 20°C (température ambiante) et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C.

Le séchage est avantageusement conduit selon la technique du lit fluide, la température étant progressivement remontée dans la zone de température précitée.

En fin d'opération, on obtient des perles ayant une teneur en eau généralement inférieure à 1 % en poids, comprise entre 0,1 et 1 %, de préférence inférieure à 0,6 %.

En ce qui concerne l'appareillage utilisé pour mettre en œuvre le procédé de l'invention, il est composé de deux ensembles : un premier ensemble de mise en forme des perles et un deuxième ensemble de récupération et de séchage des perles.

Le premier ensemble comprend un bac de stockage du composé phénolique équipé de moyens permettant de chauffer la solution du composé phénolique notamment une double enveloppe dans laquelle circule un liquide à la température souhaitée, par exemple de l'eau et une enceinte qui est généralement, une tour comprenant dans sa partie supérieure, un dispositif de fragmentation en gouttelettes, de préférence une buse et équipée dans sa partie inférieure d'une ou plusieurs arrivées d'un courant gazeux froid transformant ainsi le bas de la tour en une tour de refroidissement.

La hauteur de la tour peut varier très largement par exemple, entre 3 et 40 mètres, selon la taille de l'installation. Il est à noter que la borne limite supérieure ne présente aucun caractère critique.

5 Le composé phénolique et l'eau sont introduites dans un réacteur équipé d'un système permettant de réguler la température, par exemple, une double enveloppe, afin de maintenir ledit composé en solution aqueuse.

La buse utilisée peut être une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous qui peut varier entre 1 et 3000 trous, et de préférence, entre 1 et 100 trous.

10 On peut utiliser un système comprenant plusieurs buses, par exemple, 2 buses de préférence amovibles, en parallèle.

Le diamètre des perforations de la buse est fonction de la taille des perles désirées. Il peut être de 100 à 1000 μm mais il est choisi, de préférence, entre 200 μm et 600 μm .

15 La taille de la perforation est toujours inférieure à la taille de la perle obtenue. Ainsi, on utilise une buse présentant des perforations d'environ 300 μm pour obtenir des perles présentant un diamètre médian de 500 μm .

La buse utilisée peut être une buse statique mais il est possible de faire appel à une buse soumise à un système de vibration électrique de haute
20 fréquence, par exemple, de 100 à 10000 hertz. Ce dispositif permet d'obtenir des gouttelettes de taille parfaitement calibrée.

La solution arrive dans la buse de préférence, par une surpression qui est assurée par un courant gazeux, de préférence, un courant d'azote. La surpression par rapport à la pression atmosphérique est de 5 à 500 %.

25 La buse est maintenue à une température supérieure de 2 à 10°C par rapport à la température de début de cristallisation de la solution aqueuse de composé phénolique.

Au niveau de la buse, il est possible mais non indispensable d'établir un courant gazeux, de préférence un co-courant d'azote avec le jet sortant de la
30 buse. Ce courant gazeux a, de préférence, une température comprise entre la température ambiante et 80°C. La présence de ce co-courant gazeux permet d'obtenir une meilleure régularité de la dimension des perles et évite la coalescence des gouttes.

Dans la partie supérieure de la tour, il peut y avoir sur la paroi interne de la
35 tour, présence de chicane et de grilles permettant une distribution homogène du flux gazeux.

Dans le bas de la tour, on introduit un courant de gaz froid, de préférence, d'azote ou d'air appauvri en oxygène. Ce courant gazeux froid assure la

La hauteur de la tour peut varier très largement par exemple, entre 3 et 40 mètres, selon la taille de l'installation. Il est à noter que la borne limite supérieure ne présente aucun caractère critique.

5 Le composé phénolique et l'eau sont introduites dans un réacteur équipé d'un système permettant de réguler la température, par exemple, une double enveloppe, afin de maintenir ledit composé en solution aqueuse.

La buse utilisée peut être une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous qui peut varier entre 1 et 3000 trous, et de préférence, entre 1 et 100 trous.

10 On peut utiliser un système comprenant plusieurs buses, par exemple, 2 buses de préférence amovibles, en parallèle.

Le diamètre des perforations de la buse est fonction de la taille des perles désirées. Il peut être de 50 à 2000 μm mais il est choisi, de préférence, entre 200 μm et 600 μm .

15 La taille de la perforation est toujours inférieure à la taille de la perle obtenue. Ainsi, on utilise une buse présentant des perforations d'environ 300 μm pour obtenir des perles présentant un diamètre médian de 500 μm .

La buse utilisée peut être une buse statique mais il est possible de faire appel à une buse soumise à un système de vibration électrique de haute fréquence, par exemple, de 100 à 10000 hertz. Ce dispositif permet d'obtenir des gouttelettes de taille parfaitement calibrée.

La solution arrive dans la buse de préférence, par une surpression qui est assurée par un courant gazeux, de préférence, un courant d'azote. La surpression par rapport à la pression atmosphérique est de 5 à 500 %.

25 La buse est maintenue à une température supérieure de 2 à 10°C par rapport à la température de début de cristallisation de la solution aqueuse de composé phénolique.

Au niveau de la buse, il est possible mais non indispensable d'établir un courant gazeux, de préférence un co-courant d'azote avec le jet sortant de la buse. Ce courant gazeux a, de préférence, une température comprise entre la température ambiante et 80°C. La présence de ce co-courant gazeux permet d'obtenir une meilleure régularité de la dimension des perles et évite la coalescence des gouttes.

35 Dans la partie supérieure de la tour, il peut y avoir sur la paroi interne de la tour, présence de chicanes et de grilles permettant une distribution homogène du flux gazeux.

Dans le bas de la tour, on introduit un courant de gaz froid, de préférence, d'azote ou d'air appauvri en oxygène. Ce courant gazeux froid assure la

solidification des gouttelettes en perles. Il a de préférence une température comprise entre -30°C et 30°C , de préférence, comprise entre -10°C et 10°C .

Le courant gazeux froid sort, de préférence, de la tour, en dessous de la buse, à une distance représentant environ un dixième de la hauteur totale de la zone de refroidissement.

Le système de récupération des perles, en bas de la tour, ne présente pas de caractéristique critique. Il peut s'agir d'un bac de récupération ou bien d'un dispositif permettant d'assurer la fluidisation du lit de particules. Il est constitué par un bac, de préférence cylindrique, comportant dans sa partie inférieure, une grille au travers de laquelle est envoyé un courant gazeux, de préférence, d'azote ou d'air appauvri en oxygène. Le débit gazeux, qui dépend de la taille des particules, doit être tel qu'il maintient les particules en suspension. On précise, à titre d'exemple, qu'il est de 5 à $30\text{ m}^3/\text{h}$ pour un diamètre de lit fluide de 80 mm.

Le dispositif de fluidisation dispose d'une sortie permettant l'évacuation des perles vers tout dispositif de séchage convenant pour effectuer cette opération, notamment un lit fluide ou une étuve.

Un mode de réalisation pratique de l'invention est illustré par le dessin annexé sous forme de figure 2.

La figure 2 est une vue latérale schématique d'un appareil adapté à la mise en œuvre de l'invention.

L'appareil utilisé est constitué de deux parties : la partie supérieure ou tour de prilling (A) et la partie inférieure qui schématise un dispositif de fluidisation (B).

La solution d'un composé phénolique est introduite dans un bac de stockage à double enveloppe réacteur (1) puis est acheminée vers la buse (2). Pour cela, de l'azote (3) est admis en surpression dans le bac (1).

La tour d'une hauteur de 8 mètres, comprend dans sa partie supérieure une buse (2) éventuellement solidaire d'un vibreur (4) et est équipée dans sa partie inférieure d'une arrivée d'un courant d'air froid appauvri en oxygène (5).

L'air de refroidissement introduit en (5) ressort de la tour au point (6) en dessous de la buse (2).

Dans la partie supérieure de la tour, des chicanes (7) ainsi qu'une grille (8) de forme annulaire assurent une distribution homogène du flux gazeux dans la tour. Selon une variante non mise en œuvre dans l'exemple de réalisation, il est possible d'envoyer un flux d'azote (9) chaud ayant une température comprise entre 20°C et 80°C , de préférence entre 60°C et 80°C , distribué à co-courant autour de la buse (2).

Dans la partie inférieure de la tour, une grille de forme tronconique (10) permet de collecter les perles solidifiées dans un dispositif de fluidisation

comprenant une arrivée d'air froid en (11) et une sortie (12) permettant l'évacuation en continu des perles obtenues vers un dispositif de séchage de type lit fluide non représenté sur la figure.

5 On donne ci-après, un exemple de réalisation pratique de l'invention, donné à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Avant de détailler les exemples, on précise les méthodes utilisées pour la détermination des différentes caractéristiques des produits obtenus.

- le diamètre médian :

10 Il est déterminé par passage de la poudre sur tamis.

- la densité apparente tassée et non tassée :

On la mesure sur un appareil illustré par la figure 3.

On commence par peser l'éprouvette vide (2).

15 On introduit dans l'éprouvette (2) la poudre à mesurer à l'aide de l'entonnoir (1), de manière à ce que le haut du lit de poudre vienne au ras du haut de l'éprouvette jaugée à 250 cm³ (niveau A).

On détermine la masse de la poudre par pesée de l'éprouvette pleine.

On assujettit l'éprouvette sur le support (3) par l'intermédiaire de pinces (4).

20 On met à zéro le compteur (8) qui totalise le nombre de coups imposés au fond de l'éprouvette.

L'éprouvette est soumise à des chocs verticaux appliqués à sa base par l'intermédiaire d'un marteau (5) actionné par un moteur (6) via une came (7). On arrête l'opération lorsque le volume obtenu est constant (niveau B).

25 On enregistre l'évolution du volume apparent lu sur les graduations de l'éprouvette en fonction du nombre de coups appliqués à l'aide d'un marteau.

On obtient une courbe expérimentale de tassement.

Volume apparent = f (nombre de coups) que l'on transforme en une courbe densité apparente = f (nombre de coups).

30 On détermine, avant et après tassement, la densité apparente selon la relation :

$$\text{densité apparente} = \frac{\text{masse de la poudre introduite (g)}}{\text{volume apparent (cm}^3\text{)}}$$

35 On définit le taux de compressibilité selon la relation :

$$\text{taux de compressibilité} = \frac{\text{densité tassée} - \text{densité non tassée}}{\text{densité tassée}}$$

- la résistance à l'attrition :

La résistance à l'attrition est déterminée par un test réalisé à l'aide d'un tamiseur à courant d'air (type Alpine 200LS-N) équipé d'un tamis ayant une maille de 100 μm .

- 5 Cette maille est choisie car il est communément admis par l'Homme du Métier que ce sont les particules ayant un diamètre inférieur à 100 μm qui sont susceptibles de générer des poussières lors de la manipulation d'une poudre.

10 Sous l'action du courant d'air traversant le tamis, les perles sont régulièrement projetées contre le couvercle du tamiseur et soumises à des frictions sur la toile métallique du tamis.

Ces mouvements simulent parfaitement les chocs et les contraintes mécaniques que sont susceptibles de subir les perles durant leur transport et leur stockage.

15 Le test consiste à placer 40 g de perles sur le tamis de 100 μm puis à faire fonctionner le tamiseur sous une dépression de 3200 Pa pendant 5 min.

Par pesée de la quantité de perles restant sur le tamis à l'issue du test, on en déduit la quantité de particules de taille inférieure à 100 μm qui ont été générées au cours du test.

20 La résistance à l'attrition est exprimée par le rapport entre la masse de perles restant sur le tamis et la masse initiale de perles.

- la porosité interne :

La porosité interne des perles est mesurée au porosimètre à mercure selon la norme ASTM Standards on catalysts D 4284-92.

25 Exemple :

1. On illustre dans cet exemple, la préparation de perles d'hydroquinone.

Elles sont préparées dans un appareillage tel que schématisé par la figure

2.

30 La buse, non soumise à des vibrations, comporte un trou de 0,5 mm de diamètre et un rapport L/D de 3 ; L représentant la longueur de l'orifice et D le diamètre de l'orifice.

On part de 1500 g d'une poudre d'hydroquinone cristallisée et de 1228 g d'eau, de préférence déminéralisée.

On introduit la poudre d'hydroquinone et l'eau dans le réacteur (1).

35 On dissout l'hydroquinone dans le réacteur (1) par chauffage à l'aide d'eau chaude circulant dans la double enveloppe. La température du produit est de 94°C en (1) et la température en (2), en sortie de buse est de 92,5°C

La surpression de l'azote en (3) est voisine de 0,1 Bar.

Le débit de solution aqueuse à la sortie de la buse en (2) est de 1,8 kg/h.

On introduit en (5) de l'air de refroidissement à une température de 0°C et à un débit de 850 m³/h, soit une vitesse dans la tour de 0,6 m/s.

L'air ressort en (6) à une température de 3,5°C.

5 Les perles obtenues sont collectées en (10).

La composition des perles en bas de tour est de 68 % en poids d'hydroquinone et de 32 % en poids d'eau.

Les perles collectées en (10) sont récupérées dans un lit fluide (11). La température de l'air de fluidisation en (11) est de 20°C.

10 Les perles sont évacuées en (12) pour être ensuite séchées en lit fluide avec de l'air ayant une température comprise entre 60 et 90°C.

La composition des perles obtenues après séchage est de 99,64 % en poids d'hydroquinone et de 0,36 % en poids d'eau.

2. Les caractéristiques des perles obtenues sont les suivantes :

- 15
- un diamètre médian (d₅₀) de 1350 µm,
 - une densité apparente non tassée de 0,436,
 - une densité apparente tassée de 0,462,
 - une résistance à l'attrition de 99,5%.
- 20
- un taux de compressibilité de 5,6 % (à comparer avec celui de l'hydroquinone cristallisée qui est de 20,4 %),
 - une porosité interne de 0,54 cm³/g,
 - un temps de solubilisation de :
 - . 10 min dans l'acide acrylique à 20°C (idem pour l'hydroquinone cristallisée),
 - 25 . et de 1 min 45 s dans le méthacrylate de méthyle à 20°C (3 min pour l'hydroquinone cristallisée).

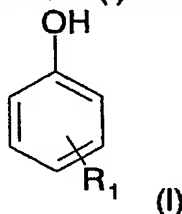
REVENDECATIONS

1 - Perles d'un composé phénolique, poreuses et résistantes à l'attrition.

5 2 - Perles selon la revendication 1 caractérisées par le fait que le composé phénolique présente :

- une solubilité à chaud importante d'au moins 500 g/l, de préférence d'au moins 1000 g/l (pour une température de référence de 90°C),
- 10 - une différence de solubilité importante à chaud et à froid. c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant de préférence au moins double entre ces deux températures de fonctionnement, de préférence au moins 3 à 5 fois.

15 3 - Perles selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule (I) suivante :



20 dans ladite formule (I), R₁ représente un groupe hydroxyle, un groupe amino, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

4 - Perles selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé phénolique est l'hydroquinone.

25 5 - Perles selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille s'échelonnant entre 100 µm et 3000 µm mais se situant, de préférence, entre 500 µm et 1500 µm.

30 6 - Perles selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille exprimée par le diamètre médian (d₅₀) variant de 300 µm à 2000 µm, et de préférence entre 500 µm et 1500 µm.

35 7 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles ont une densité apparente (non tassée) d'au moins 0,3 et plus préférentiellement entre 0,4 et 0,5.

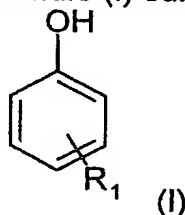
REVENDEICATIONS

1 - Perles d'un composé phénolique présentant une solubilité à chaud importante d'au moins 500 g/l, (pour une température de référence de 90°C) et une différence de solubilité importante à chaud et à froid c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant de préférence au moins double entre ces deux températures de fonctionnement ; lesdites perles ayant une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 % et une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75 cm³/g.

2 - Perles selon la revendication 1 caractérisées par le fait que le composé phénolique présente :

- une solubilité à chaud importante d'au moins 1000 g/l (pour une température de référence de 90°C),
- une différence de solubilité importante à chaud et à froid. c'est-à-dire entre la température au niveau du dispositif de fragmentation et la température du courant gazeux de refroidissement : la solubilité étant au moins 3 à 5 fois supérieure entre ces deux températures de fonctionnement.

3 - Perles selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule (I) suivante :



dans ladite formule (I), R₁ représente un groupe hydroxyle, un groupe amino, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

4 - Perles selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé phénolique est l'hydroquinone.

5 - Perles selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille s'échelonnant entre 100 µm et 3000 µm mais se situant, de préférence, entre 500 µm et 1500 µm.

- 8 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles ont un taux de compressibilité de 5 à 10 %.
- 5 9 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une résistance à l'attrition variant entre 90 et 100 %, de préférence supérieure à 95 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 98 %.
- 10 10 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une porosité interne déterminée au porosimètre à mercure variant entre 0,5 et 0,75 cm³/g.
- 15 11 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une bonne solubilité dans les polymères.
- 20 12 - Procédé de préparation des perles décrites dans l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.
- 25 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire passer la solution d'un composé phénolique dans une buse de façon à former des gouttelettes, à solidifier ces dernières en les laissant tomber dans une tour à contre-courant d'un gaz froid puis à récupérer les perles obtenues.
- 30 14 - Procédé selon l'une des revendications 12 et 13 caractérisé par le fait que l'on prépare une solution aqueuse d'un composé phénolique à une concentration telle qu'elle soit la plus proche de la saturation, à la température considérée et de préférence choisie au moins égale à 500 g/l, et encore plus préférentiellement au moins égale à 1000 g/l.
- 35 15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la température est choisie entre 80°C et 98°C, de préférence, entre 85°C et 95°C.

- 6 - Perles selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées par le fait qu'elles ont une taille exprimée par le diamètre médian (d_{50}) variant de 300 μm à 2000 μm , et de préférence entre 500 μm et 1500 μm .
- 5 7 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles ont une densité apparente (non tassée) d'au moins 0,3 et plus préférentiellement entre 0,4 et 0,5.
- 10 8 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles ont un taux de compressibilité de 5 à 10 %.
- 9 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une résistance à l'attrition supérieure à 95 %.
- 15 10 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une résistance à l'attrition supérieure à 98 %.
- 11 - Perles selon la revendication 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent une bonne solubilité dans les polymères.
- 20 12 - Procédé de préparation des perles décrites dans l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer à chaud, une solution aqueuse concentrée d'un composé phénolique, puis de fragmenter la solution en gouttelettes et de refroidir les gouttelettes obtenues dans un courant gazeux de telle sorte qu'elles se solidifient en perles qui sont ensuite récupérées puis séchées.
- 25 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire passer la solution d'un composé phénolique dans une buse de façon à former des gouttelettes, à solidifier ces dernières en les laissant tomber dans une tour à contre-courant d'un gaz froid puis à récupérer les perles obtenues.
- 30 14 - Procédé selon l'une des revendications 12 et 13 caractérisé par le fait que l'on prépare une solution aqueuse d'un composé phénolique à une concentration telle qu'elle soit la plus proche de la saturation, à la température considérée et de préférence choisie au moins égale à 500 g/l, et encore plus préférentiellement au moins égale à 1000 g/l.
- 35

- 16 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous variant entre 1 et 3000 trous, de préférence entre 1 et 100 trous.
- 5 17 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que la buse utilisée comporte des perforations dont le diamètre varie entre 50 à 2000 μm et se situe, de préférence, entre 200 et 600 μm .
- 10 18 - Procédé selon l'une des revendications 16 et 17 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse statique mais de préférence une buse soumise à un système de vibration électrique de haute fréquence, de préférence, de 100 à 10000 hertz.
- 15 19 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 18 caractérisé par le fait que les gouttelettes sont mises en contact avec un gaz froid, de préférence d'azote ou d'air appauvri en oxygène dont la température est choisie entre -30°C et 30°C , de préférence, entre -10°C et 10°C .
- 20 20 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19 caractérisé par le fait que le temps de séjour de la gouttelette à la sortie de la buse et son arrivée dans le système de récupération se situe de préférence, entre 1 et 10 secondes et plus préférentiellement entre 3 et 5 secondes.
- 25 21 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 20 caractérisé par le fait que l'on récupère les perles par tout moyen connu, de préférence selon la technique de lit fluide.
- 30 22 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 21 caractérisé par le fait que la composition des perles de composé phénolique au bas de la tour de prilling est :
- de 10 à 50 %, en poids d'eau,
- de 50 à 90 %, en poids de composé phénolique.
- 35 23 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 21 caractérisé par le fait que la composition des perles d'hydroquinone au bas de la tour de prilling est :
- de 25 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 75 % en poids d'hydroquinone.

- 15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la température est choisie entre 80°C et 98°C, de préférence, entre 85°C et 95°C.
- 5 16 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse à un seul trou ou une buse multi-trous avec un nombre de trous variant entre 1 et 3000 trous, de préférence entre 1 et 100 trous.
- 10 17 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que la buse utilisée comporte des perforations dont le diamètre varie entre 50 à 2000 µm et se situe, de préférence, entre 200 et 600 µm.
- 15 18 - Procédé selon l'une des revendications 16 et 17 caractérisé par le fait que la buse utilisée est une buse statique mais de préférence une buse soumise à un système de vibration électrique de haute fréquence, de préférence, de 100 à 10000 hertz.
- 20 19 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 18 caractérisé par le fait que les gouttelettes sont mises en contact avec un gaz froid, de préférence d'azote ou d'air appauvri en oxygène dont la température est choisie entre -30°C et 30°C, de préférence, entre -10°C et 10°C.
- 25 20 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19 caractérisé par le fait que le temps de séjour de la gouttelette à la sortie de la buse et son arrivée dans le système de récupération se situe de préférence, entre 1 et 10 secondes et plus préférentiellement entre 3 et 5 secondes.
- 30 21 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 20 caractérisé par le fait que l'on récupère les perles de préférence selon la technique de lit fluide.
- 35 22 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 21 caractérisé par le fait que la composition des perles de composé phénolique au bas de la tour de prilling est :
- de 10 à 50 %, en poids d'eau,
- de 50 à 90 %, en poids de composé phénolique.
- 23 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 21 caractérisé par le fait que la composition des perles d'hydroquinone au bas de la tour de prilling est :
- de 25 à 50 % en poids d'eau,
- de 50 à 75 % en poids d'hydroquinone.

24 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 23 caractérisé par le fait que l'on soumet les perles à un courant gazeux, de préférence un courant d'air dont la température est comprise entre 20°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C.

- 5 25 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé par le fait que le séchage est conduit selon la technique du lit fluide.

26 - Procédé selon l'une des revendications 24 et 25 que la composition des perles de composé phénolique après séchage est :

- 10 - de 0,1 à 1 % en poids d'eau,
 - de 99 à 99,9 % en poids de composé phénolique.

24 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 23 caractérisé par le fait que l'on soumet les perles à un courant gazeux, de préférence un courant d'air dont la température est comprise entre 20°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C.

5

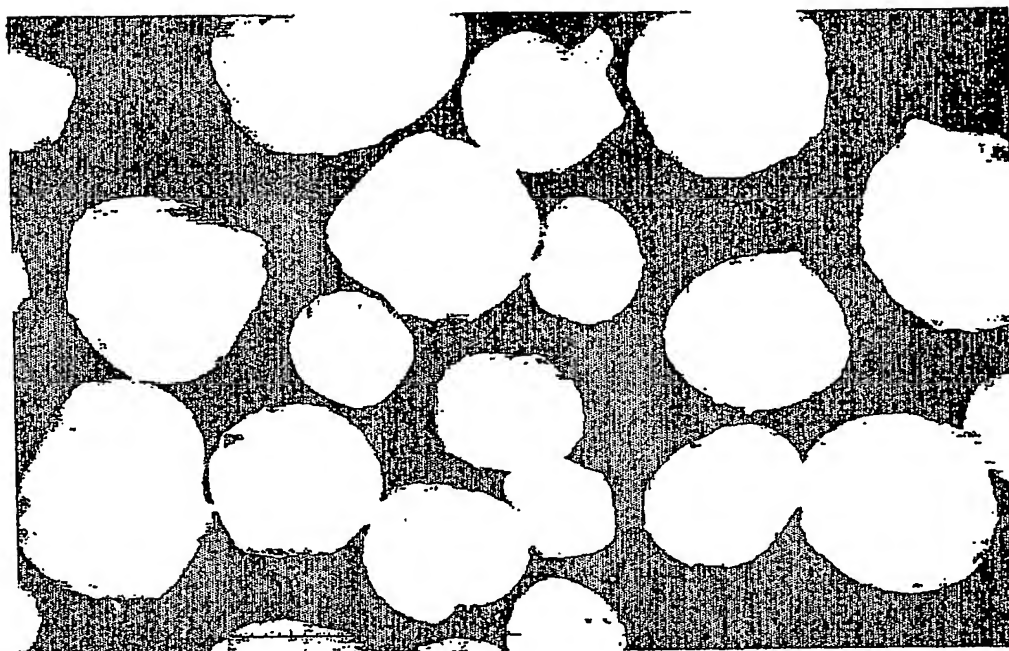
25 - Procédé selon la revendication 24 caractérisé par le fait que le séchage est conduit selon la technique du lit fluide.

10 26 - Procédé selon l'une des revendications 24 et 25 que la composition des perles de composé phénolique après séchage est :

- de 0,1 à 1 % en poids d'eau,
- de 99 à 99,9 % en poids de composé phénolique.

1/III

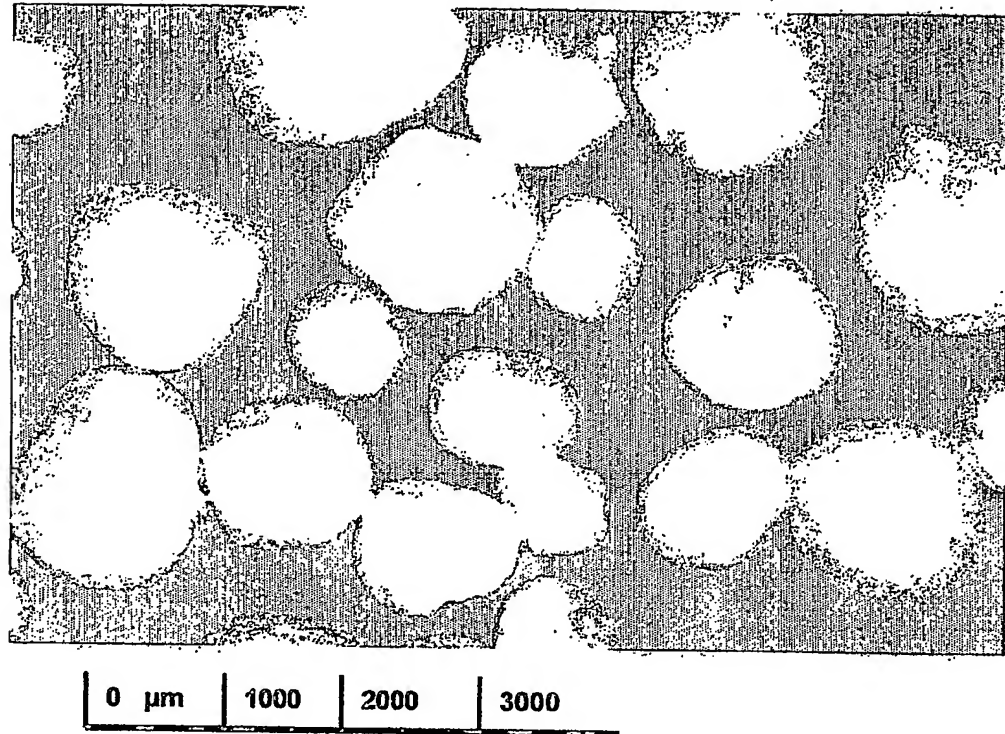
Figure 1



0 μm	1000	2000	3000
-----------------	------	------	------

1/III

Figure 1



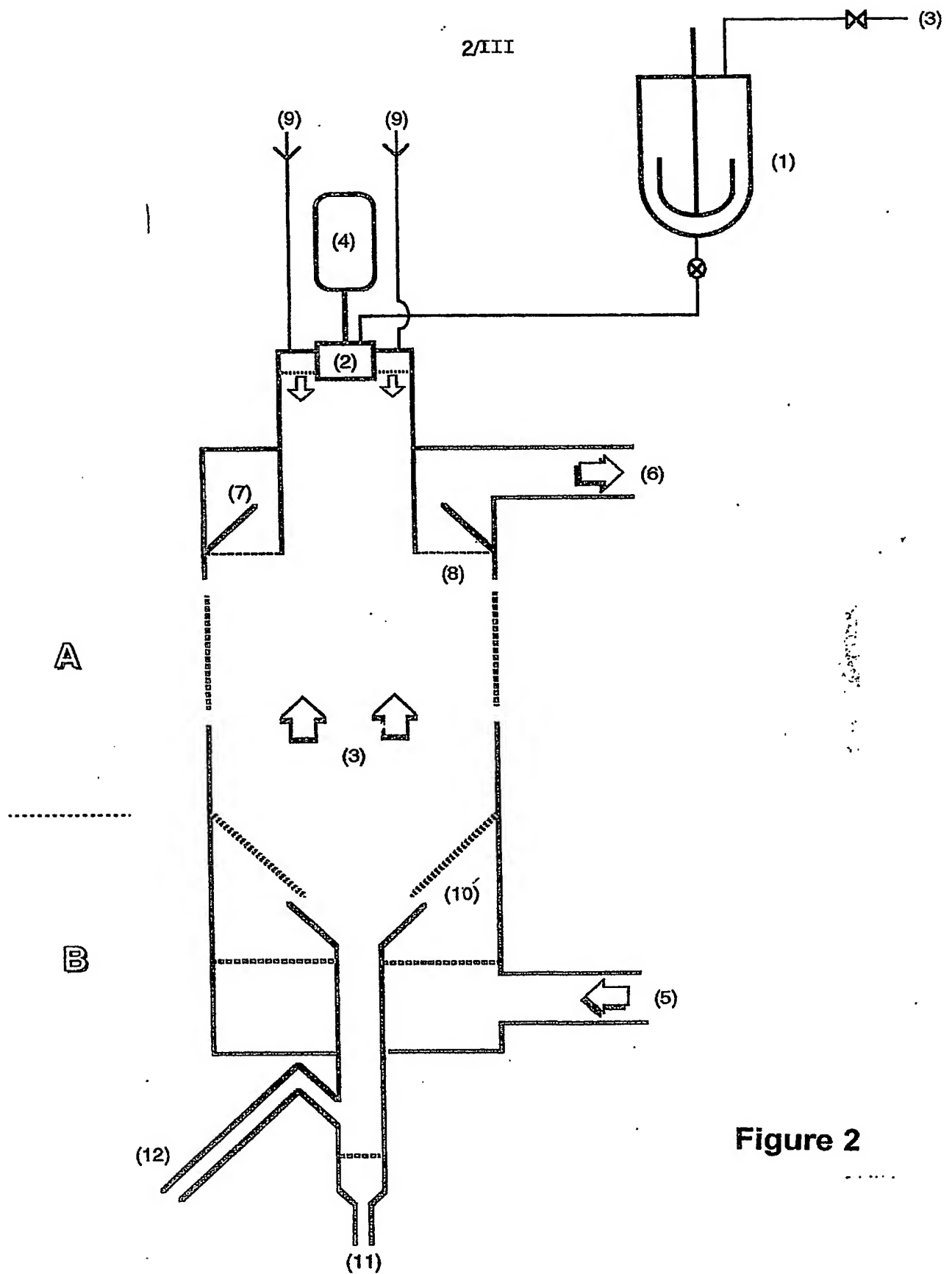
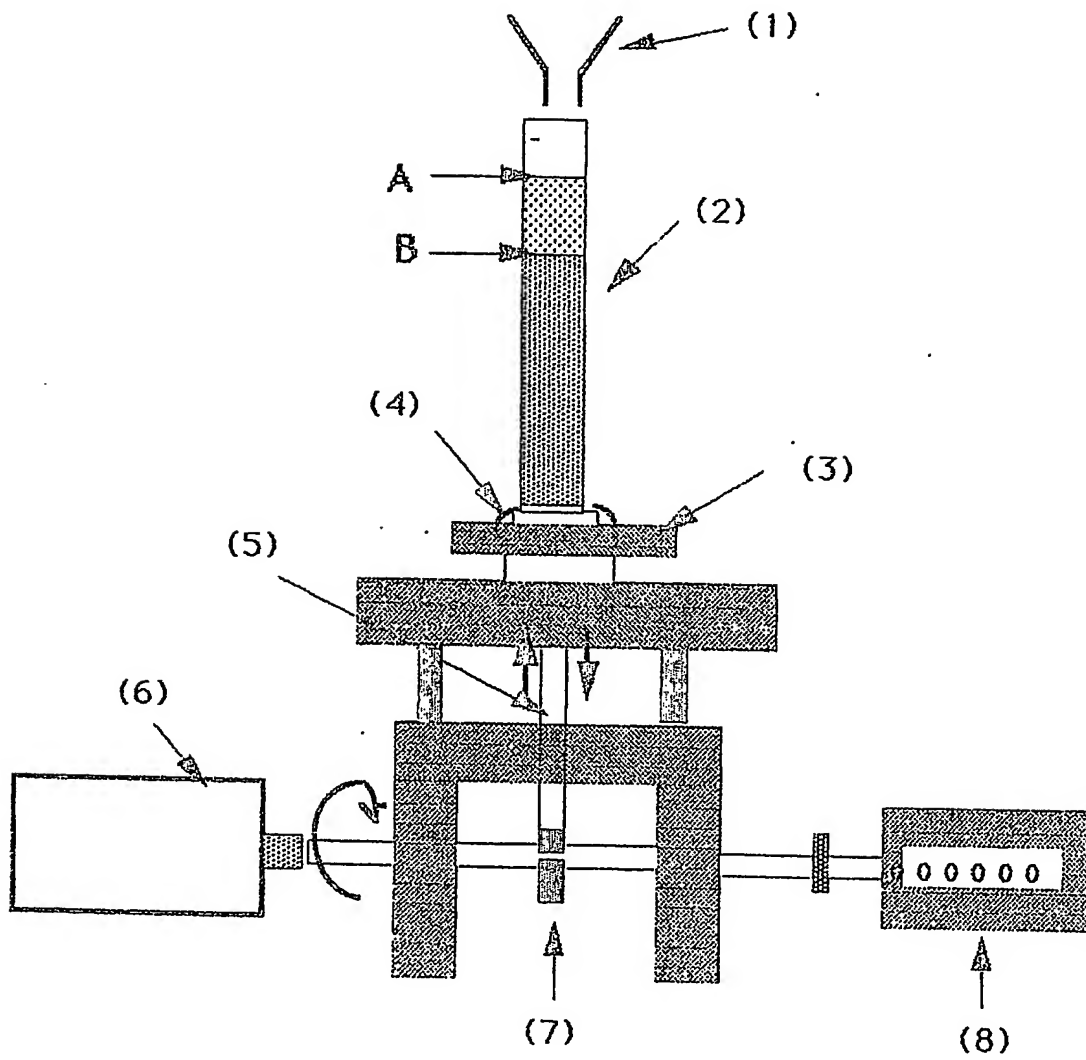


Figure 2

Figure 3



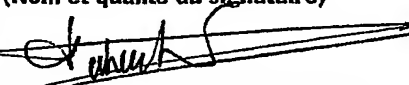
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02136	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 13453	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Perles d'un composé phénolique et leur procédé d'obtention.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LE THIESSE	
Prénoms		Jean-Claude	
Adresse	Rue	3, rue Théodore de Banville	
	Code postal et ville	42100	ST ETIENNE - France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 Marie-Claude DUTRUC-ROSSET 12 novembre 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application

FR0303206

